

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-001770

(43)Date of publication of application : 08.01.2003

(51)Int.Cl.

B32B 27/32
B32B 27/34
B60K 15/03
C08L 77/06
// B65D 25/20
(C08L 77/06
C08L 23:26)

(21)Application number : 2001-185476

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD
TOYODA GOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.2001

(72)Inventor : EGUCHI HIDEKI
TAMURA TSUTOMU
KOIZUMI JUNJI
WATANABE SATORU

(54) LAMINATE FOR AUTOMOTIVE PARTS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminate for automotive parts excellent in strength, rigidity and gasoline barrier properties required in the automotive parts, keeping those characteristics (especially strength and rigidity) even if immersed in gasoline for a long time and having high reliability against safety required in the automotive parts.

SOLUTION: The laminate for the automotive parts constituted by laminating an A-layer comprising a polyamide resin composition, which contains 70-99 wt.% of a polyamide polymer (a) wherein the number of amide groups per 100 atoms forming the skeleton of the chain in a polyamide polymer molecule is not less than 10 and 1-30 wt.% of an ethylenic copolymer (b) modified by an acid anhydride, and a B-layer comprising a resin composition (c) containing a polyethylenic resin having an epoxy group and the A-layer and the B-layer and thermally fusion bonded.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A layered product for autoparts which a B horizon which consists of a resin composition containing polyethylene system resin characterized by comprising the following is laminated, and A horizon concerned and a B horizon carry out in thermal melting arrival, and is characterized by things.

(a) 70 to 99 % of the weight of polyamide polymers whose number of amide groups per 100 atom of atoms which makes a skeleton of a chain in a polyamide polymer molecule is ten or more.

(b) An A horizon which consists of a polyamide system resin composition containing 1 to 30 % of the weight of ethylene system copolymers which denaturalized with an acid anhydride, and the

(c) epoxy group.

[Claim 2]The layered product for autoparts according to claim 1 which is the polymetaxylylene adipamide (MXD-6) produced by a polyamide polymer carrying out the polycondensation of meta-xylylene diamine and the adipic acid.

[Claim 3]The layered product for autoparts according to claim 1 or 2 whose autoparts are fuel tank attached valves.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention about the layered product for autoparts in more detail, It excels in the intensity, rigidity, and gasoline barrier property which are required of autoparts, even if immersed in gasoline for a long time, those characteristics (especially intensity, rigidity) are maintained, and it is related with the layered product for autoparts with high reliability over the safety required of automobile system parts.

[0002]

[Description of the Prior Art]While resinification of the fuel tank of a car progresses, examination of resinification of various kinds of fuel system components attached to a fuel tank is also performed, and the resin which was excellent in gasoline barrier property, such as fluororesin, Eval resin, and polyamide system resin, attracts attention. As for the Nylon 12 system resin which is one of the major candidates in them, development as a charge of fuel system component material is performed.

[0003]However, since the gasoline barrier property of Nylon 12 system resin is low also in many polyamide resin groups, it cannot be said that it is enough as a charge of fuel system component material. In order to raise the reliability over the safety of a fuel system component, using a layered product with the polyethylene system resin currently used for the fuel tank is examined, but. Nylon 12 system resin has bad thermal melting arrival nature with polyethylene system resin, if the fuel system component which fabricates it has immersed into gasoline liquid for a long time, the fall of the adhesive strength of a thermal melting arrival side will be remarkable, and the intensity and rigidity will fall.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention tends to solve an aforementioned problem. It excels in the intensity, rigidity, and gasoline barrier property which are required of autoparts, even if immersed in gasoline for a long time, those characteristics (especially intensity, rigidity) are maintained, and the purpose is to provide the layered product for autoparts with high reliability over the safety required of autoparts.

[0005]

[Means for Solving the Problem]In order that this invention persons may solve an aforementioned problem, as a result of inquiring wholeheartedly, a layered product to which thermal melting arrival of a specific polyamide system resin composition and the specific polyethylene system resin was carried out, Excel in intensity, rigidity, and gasoline barrier property which are required of autoparts, and Since the thermal melting arrival nature of a layered product is good, Even if immersed in gasoline for a long time, there is almost no fall of adhesive strength of a thermal melting arrival side of a layered product, and intensity and rigidity are maintained, and it finds out that reliability over safety required of autoparts is high, and came to complete an invention.

[0006]That is, this invention is as follows.

- (1) 70 to 99 % of the weight of polyamide polymers whose number of amide groups per 100 atom

of atoms which makes a skeleton of a chain in (a) polyamide polymer molecule is ten or more, (b) An A horizon which consists of a polyamide system resin composition containing 1 to 30 % of the weight of ethylene system copolymers which denaturalized with an acid anhydride, And a layered product for autoparts which a B horizon which consists of a resin composition containing polyethylene system resin which has the (c) epoxy group is laminated, and A horizon concerned and a B horizon carry out in thermal melting arrival, and is characterized by things.

(2) A layered product for autoparts of the above-mentioned (1) statement which is the polymetaxylylene adipamide (MXD-6) produced by a polyamide polymer carrying out the polycondensation of meta-xylylene diamine and the adipic acid.

(3) A layered product for autoparts the above (1) or given in (2) whose autoparts are fuel tank attached valves.

[0007]

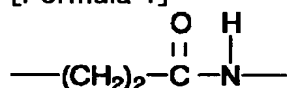
[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. An A horizon and a B horizon are laminated and, in thermal melting arrival, these carry out the layered product for autoparts of this invention.

[0008] 1. An A horizon A horizon is a layer which consists of a polyamide system resin composition containing the following (a) polyamide polymers and the ethylene system copolymer which denaturalized with the (b) acid anhydride.

[0009] (a) It is a polyamide polymer whose number of amide groups per 100 atom of atoms which makes the skeleton of the chain in the molecule it is a polyamide polymer which has an acid-amide group ($-\text{CONH}-$) in the molecule, and is ten or more as a (a) polyamide polymer used by polyamide polymer this invention. Specifically The nylon 3 (25.0), the nylon 4 (20.0), the nylon 5 (16.7), Nylon 6 (14.3), the nylon 7 (12.5), the nylon 8 (11.1), The nylon 9 (10.0), Nylon 46 (16.7), Nylon 66 (14.3), Although the copolymers which make an ingredient polymers, such as Nylon 610 (11.1), MXD-6 nylon (polymetaxylylene adipamide, 15.4), 6T nylon (14.3), and 6I nylon (15.4), or these, or such mixed material are illustrated, It is not limited to these. The number in the above-mentioned parenthesis is the number of amide groups per 100 atom of atoms which makes the skeleton of the chain in the molecule.

[0010] When a polyamide polymer is the nylon 3, for example with the atom which makes the skeleton of the chain in a polyamide polymer molecule in this invention, [0011]

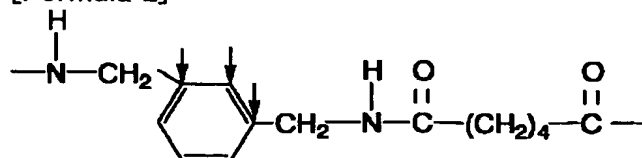
[Formula 1]



[0012] Although it has *****, in this one repeating unit, it becomes three carbon atoms and an atom in which one nitrogen atom makes the skeleton of the chain in a molecule, and will have one amide bond.

[0013] When a polyamide polymer molecule has a ring structure, the atom which makes the skeleton of the chain in a ring is an atom between two atoms in which the atomic number between two atoms of the binding site of the ring and the two atoms concerned serves as the shortest. For example, when a polyamide polymer is MXD-6 nylon, [0014]

[Formula 2]



[0015] Although it has *****, in this one repeating unit, three carbon atoms of an arrow portion turn into an atom which makes the skeleton of the chain in a ring, therefore it becomes 11 carbon atoms and an atom in which two nitrogen atoms make the skeleton of the chain in a molecule, and will have two amide bonds.

[0016] Although there is no theory clear about the gasoline barrier property of resin, when it is a polyamide polymer, for example, generally gasoline barrier property becomes high as the number

of amide groups in a polyamide polymer molecule increases. Therefore, in this invention, the number of amide groups per 100 atom of atoms which makes a skeleton of a chain in the above-mentioned polyamide polymer molecule for gasoline barrier property needs that it is ten or more. The number of amide groups concerned is 14 or more preferably. It becomes insufficient [a polyamide polymer of as / whose number of amide groups concerned is less than ten / the gasoline barrier property of a layered product which uses it]. MXD-6 nylon (polymetaxylylene adipamide, 15.4) is the optimal as resin used for a layered product for autoparts also in a polymer with gasoline barrier property high among the above-mentioned polyamide polymers.

[0017]In this invention, number average molecular weights of the above-mentioned polyamide polymer are 6,000-40,000 preferably, and are 10,000-20,000 more preferably. If a polyamide system resin composition which contains such a polyamide polymer as the molecular weight concerned is less than 6,000 becomes weak and exceeds 40,000 conversely, since mobility at the time of shaping of a polyamide system resin composition containing such a polyamide polymer runs short, it is not desirable.

[0018]In this invention, amino-terminus concentration of the above-mentioned polyamide polymer is 30 - 100 meq/kg more preferably ten to 140 meq/kg from a viewpoint of a polymer molecular weight. Carboxyl terminal concentration of the above-mentioned polyamide polymer is 30 - 100 meq/kg more preferably ten to 140 meq/kg from a viewpoint of a polymer molecular weight.

[0019](b) An ethylene system copolymer which denaturalized with the (b) acid anhydride used by ethylene system copolymer this invention which denaturalized with an acid anhydride, Are an acid anhydride which has a polymerization nature unsaturated double bond an ethylene system copolymer included as a copolymerization ingredient, and specifically, . Although not limited in particular, an acid anhydride which has a polymerization nature unsaturated double bond is included as a copolymerization ingredient. A high-density ethylene system copolymer, a low density ethylene system copolymer, a semi-gross density ethylene system copolymer, the amount ethylene system copolymer of polymers, an ultrahigh-molecular-weight ethylene system copolymer, a straight-chain-shape low density ethylene system copolymer, etc. are illustrated. Although not limited here especially as an acid anhydride which has the above-mentioned polymerization nature unsaturated double bond, for example, a maleic anhydride, phthalic anhydride, a succinic anhydride, a benzoic anhydride, etc. are illustrated, and especially a maleic anhydride is preferred especially. As a suitable example of an ethylene system copolymer which denaturalized with an acid anhydride, medium density polyethylene etc. which denaturalized by a maleic anhydride are mentioned.

[0020]Content of an acid anhydride which has a polymerization nature unsaturated double bond in an ethylene system copolymer which denaturalized with an acid anhydride is 0.02 to 12 % of the weight more preferably 0.01 to 15% of the weight. Since the thermal melting arrival nature of a layered product is inferior when content of the acid anhydride concerned is less than 0.01 % of the weight, there is a possibility that adhesive strength of a thermal melting arrival side of a layered product will fall, intensity and rigidity of a layered product will fall if immersed in gasoline for a long time, and reliability over safety required of autoparts may fall. On the contrary, since it is thought that a superfluous acid anhydride group reacts to a terminal carboxyl group of a polyamide polymer when content of the acid anhydride concerned exceeds 15 % of the weight, There is a possibility that the thermal melting arrival nature of a layered product is inferior, adhesive strength of a thermal melting arrival side of a layered product will fall, intensity and rigidity of a layered product will fall after all if immersed in gasoline for a long time, and reliability over safety required of autoparts may fall.

[0021]In this invention, content of the (a) polyamide polymer in a polyamide system resin composition 70 to 99 % of the weight, Content of an ethylene system copolymer which is 80 to 90 % of the weight more preferably, and denaturalized with the (b) acid anhydride 75 to 95% of the weight preferably is 10 to 20 % of the weight more preferably five to 25% of the weight one to 30% of the weight. Although content of an ethylene system copolymer which denaturalized with an acid anhydride is [less than (that is, content of a polyamide polymer exceeds 99 % of the weight) 1% of the weight of case] excellent in the gasoline barrier property of a layered product,

Since the thermal melting arrival nature of a layered product is inferior, if immersed in gasoline for a long time, adhesive strength of a thermal melting arrival side of a layered product will fall, intensity and rigidity of a layered product will fall, and reliability over safety required of autoparts falls. . On the contrary, content of an ethylene system copolymer which denaturalized with an acid anhydride exceeds 30 % of the weight. (That is, content of a polyamide polymer, less than 70 % of the weight) a case — a layered product — gasoline barrier property being inferior, in addition, since it is thought that a superfluous acid anhydride group reacts to a terminal amino group of a polyamide polymer, The thermal melting arrival nature of a layered product is inferior, after all, if immersed in gasoline for a long time, adhesive strength of a thermal melting arrival side of a layered product will fall, intensity and rigidity of a layered product will fall, and reliability over safety required of autoparts falls.

[0022]In this invention, a polyamide system resin composition which constitutes an A horizon is a range which does not spoil various characteristics made into the purpose of this invention, and may contain inorganic strengthening things, such as glass fiber, carbon fiber, various whiskers, talc, mica, kaolin, clay, and silica. A phenolic antioxidant, a Lynn system antioxidant; paints; color; spray-for-preventing-static-electricity; fire retardant; unguent, etc. may be contained as weatherproof improvement material used for the usual polyamide resin composition as carbon black, a copper acid ghost and/or alkali-metal-halide compound; light, or a thermostabilizer.

[0023]A B horizon B horizon is a layer which consists of a resin composition containing polyethylene system resin which has the following (c) epoxy groups.

[0024](c) Polyethylene system resin which has the (c) epoxy group used by polyethylene-system-resin this invention which has an epoxy group, Although not limited in particular, an ethylene system copolymer which contains glycidyl methacrylate (GMA) as a copolymerization ingredient is preferred, for example, a copolymer of ethylene and GMA or a copolymer which used as a copolymerization ingredient a monomer which has polymerization nature unsaturated double bonds other than ethylene further is illustrated. Especially as a monomer which has polymerization nature unsaturated double bonds other than the above-mentioned ethylene, although not limited, butene-1, the octene- 1, the hexene- 1, methyl acrylate, methyl methacrylate, acrylic acid, methacrylic acid, vinyl acetate, ethyl acrylate, etc. are illustrated, for example. As an example of an ethylene system copolymer included as a copolymerization ingredient, GMA, Ethylene / GMA copolymer, ethylene / butene-1 / GMA copolymer, Ethylene / octene- 1/a GMA copolymer, ethylene / hexene- 1/a GMA copolymer, Ethylene / methyl acrylate / GMA copolymer, ethylene / methyl methacrylate / GMA copolymer, Ethylene / acrylic acid / GMA copolymer, ethylene / methacrylic acid / GMA copolymer, ethylene / vinyl acetate / GMA copolymer, ethylene / ethyl acrylate / GMA copolymer, etc. are illustrated, and especially ethylene / GMA copolymer are preferred especially.

[0025]Content of GMA in an ethylene system copolymer which contains GMA as a copolymerization ingredient is 2 to 20 % of the weight more preferably one to 30% of the weight. Since the thermal melting arrival nature of a layered product is inferior when content of GMA is less than 1 % of the weight, there is a possibility that adhesive strength of a thermal melting arrival side of a layered product will fall, intensity and rigidity of a layered product will fall if immersed in gasoline for a long time, and reliability over safety required of autoparts may fall. On the contrary, when exceeding 30 % of the weight, the ethylene system copolymer itself which contains GMA as a copolymerization ingredient becomes weak, and there is a possibility that intensity and rigidity of a layered product may fall.

[0026]In this invention, a resin composition which constitutes a B horizon is a range which does not spoil various characteristics made into the purpose of this invention, and may contain a thermostabilizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, a plasticizer, lubricant, a nucleus agent, a release agent, a spray for preventing static electricity, fire retardant, paints, a color, a reinforcement, or other type polymer.

[0027]An A horizon which consists of a polyamide system resin composition in which a layered product for autoparts of this invention contains the (a) polyamide polymer and an ethylene system copolymer which denaturalized with the (b) acid anhydride, (c) Laminate molding of the B horizon which consists of a resin composition containing polyethylene system resin which has an

epoxy group is carried out, and it is manufactured by carrying out thermal melting arrival of A horizon concerned and a B horizon, and the laminate molding method and a thermal melting arrival method in particular are not limited, but a publicly known method may be adopted conventionally. A metallic mold is rotated immediately after carrying out injection molding of the resin composition which specifically contains polyethylene system resin which has the (c) epoxy group, for example, Laminate molding of the polyamide system resin composition containing the whole surface, or the (a) polyamide polymer and an ethylene system copolymer which denaturalized with the (b) acid anhydride on the surface in part of the inner surface of the mold goods concerned is carried out, A resin composition containing polyethylene system resin which has a "two-color-molding method"; (c) epoxy group which carries out thermal melting arrival is fabricated beforehand, equipping a cavity of a metallic mold of an injection molding machine with the mold goods concerned — the inner surface of the mold goods concerned — or on the surface in part. (a) A polyamide system resin composition containing a polyamide polymer and an ethylene system copolymer which denaturalized with the (b) acid anhydride performs additional shaping, "An outsert or insert molding method" which carries out thermal melting arrival Although; etc. are mentioned and it is not limited to these laminate-molding methods, these methods are cheap molding methods which can carry out integral moulding.

[0028]Although a die temperature shall be made into ** as conditions for thermal melting arrival, about 20–80 ** and a cylinder temperature shall be about 140–230 ** as an ejection temperature of a B horizon and it is mentioned as an ejection temperature of an A horizon that a die temperature shall be about 60–90 **, and a cylinder temperature shall be about 230–330 ** etc., It is not limited to these conditions.

[0029]An A horizon which a layered product for autoparts of this invention becomes from a polyamide system resin composition containing 1 to 30 % of the weight of ethylene system copolymers which denaturalized with 70 to 99 % of the weight of specific polyamide polymers, and above (a) (b) acid anhydride, (c) Thermal melting arrival of the B horizon which consists of a resin composition containing polyethylene system resin which has an epoxy group is laminated and carried out. In an A horizon of the layered product concerned, an amino group of a polyamide polymer and an acid anhydride group of an ethylene system copolymer which denaturalized with an acid anhydride react (here). A carboxyl group of a polyamide polymer hardly reacts. A polyamide polymer and an ethylene system copolymer which denaturalized with an acid anhydride are considered to compatibility-ize, It is surmised that it becomes a polymer alloy which is the ethylenic copolymer in which a matrix denaturalized with a polyamide polymer and a domain denaturalized with an acid anhydride. A carboxyl group of a polyamide polymer in an A horizon and an epoxy group of a resin composition containing polyethylene system resin which has an epoxy group in a B horizon react by thermal melting arrival, and adhesive strength of a thermal melting arrival side of a layered product becomes good. By these things, it becomes the thing excellent in intensity of a layered product, and rigidity, and even if immersed in gasoline for a long time, there is almost no fall of adhesive strength of a thermal melting arrival side of a layered product, and intensity and rigidity are maintained. More preferably more than 10.0 (MPa) specifically Tensile strength more than 11.0 (MPa), After having a tensile elongation rate more than 100 (%) more preferably and being preferably immersed in gasoline for seven days at 60 ** more than 20 (%), It has a tensile elongation rate more than 10.0 (%) more preferably more than 3.0 (%) more than 5.0 (MPa) as preferably [it is more desirable and] as tensile strength more than 6.0 (MPa).

[0030]Since a layered product for autoparts of this invention contains a specific (that is, the number of amide groups per 100 atom of atoms which makes a skeleton of a chain in a molecule is ten or more) polyamide polymer, it is excellent also in gasoline barrier property. Specifically, it has the gasoline barrier property (it can set at 40 **) below 2.0 (g-mm/m² and day) more preferably the 10.0 (g-mm/m² and day) following. A layered product for autoparts of this invention contains polyethylene system resin currently used also for autoparts, such as a fuel tank.

[0031]by the above thing, a layered product for autoparts of this invention receives safety

required of autoparts — reliability can use it conveniently for a fuel tank attached valve etc. highly extremely.

[0032]

[Example]Next, although this invention is concretely explained using an example, this invention is not limited to these examples.

[0033]As a manufacture (a) polyamide polymer of a polyamide system resin composition (an A horizon is constituted), MXD-6 (the nylon T-600 by Toyobo Co., Ltd., the number average molecular weight 15,700, 15.4 amide groups, amino-terminus concentration 80 meq/kg, carboxyl terminal concentration 47 meq/kg) was used. (b) as the ethylene system copolymer which denaturalized with the acid anhydride — medium density polyethylene (specific gravity: — 0.93 and melting point: — 130 **) MFR: What was produced by kneading maleic anhydride 0.2 weight section and dicumyl peroxide 0.1 weight section with a 230 ** twin screw extruder to 100 weight sections for 0.1g/10 minutes (190 **, 2160g of load) was used. These were mixed at a rate shown in Table 1, and it kneaded and cut by a 285 ** cylinder temperature with the twin screw extruder, and was considered as the pellet.

[0034]However, in the comparative example 2, Nylon 12 (the Ube Industries, Ltd. make, UBESUTA 3020U) was used as a polyamide polymer at a rate shown in Table 1. According to the comparative example 4, lex pearl RA3150 (ethylene / GMA copolymer, GMA content; 15 % of the weight, product made from Japanese Polyolefine) was used at a rate shown in Table 1 as polyethylene system resin which has an epoxy group instead of the ethylene system copolymer which denaturalized with the acid anhydride.

[0035]As polyethylene system resin which has a polyethylene-system-resin (B horizon is constituted) (c) epoxy group which has an epoxy group, lex pearl RA3150 (ethylene / GMA copolymer, GMA content; 15 % of the weight, product made from Japanese Polyolefine) was used.

[0036]The dumbbell for tensile tests according to ASTM D-638 was fabricated using the polyethylene system resin which has an epoxy group of the manufacture above of molded laminate, and it cut from the central part of the tension dumbbell. Next, the cavity of the tensile test metallic mold was equipped with the cut dumbbell, and additional shaping of the above-mentioned polyamide system resin composition was carried out. The central part of this tension dumbbell serves as a plane of composition by which thermal melting arrival was carried out. The additional process condition of the polyamide system resin composition was 80 ** in 285 ** of cylinder temperatures, and die temperature.

[0037]The following characteristics [molded laminate / which was obtained] were evaluated. The result is shown in Table 1.

[0038]1. About the polyamide system resin composition which constitutes a gasoline barrier property A horizon, it measured with the cup method according to JIS-Z 0208. As a test solution, the mixed solution containing toluene:isooctane =1:1 solution (capacity factor) 90vol% and ethanol 10vol% was used. Measurement was performed at 40 **. The gasoline barrier property of molded laminate was judged by measuring the gasoline barrier property of this polyamide system resin composition.

[0039]2. It measured according to tensile strength and tensile elongation rate ASTM D-638.

3. After using the mixed solution containing toluene:isooctane =1:1 solution (capacity factor) 85vol% and methanol 15vol% as gasoline immersion test immersion fluid and being immersed for seven days at 60 **, it took out and tensile strength and a tensile elongation rate were measured by the same method as the above.

[0040]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリアミド 系樹脂組成 物 (A層)	ポリアミド重合体 MXD-6 (wt%) 40-12 (wt%)	95	90	85	80	75	70	100	60	85
	融解水物で変性した エチレン系共重合体 (wt%)	5	10	15	20	25	30		40	
	エポキシ樹脂を有する ポリエチレン系樹脂 (wt%)									15
バリアー性	ポリアミド系樹脂組成物の ガソリンバリアー性; (40°C, g.mm/m ² .day)	0.2	0.8	0.4	0.6	1.1	1.5	0.1	24.4	0.5
樹脂成形品 の物性 (*)	初期 引張強度 (MPa)	12.6	13.0	18.1	18.8	18.0	11.5	12.6	7.6	6.9
	引張伸度 (%)	>100	>100	>100	>100	>100	28.1	88.7	8.9	1.7
	ガソリン 浸漬後 引張強度 (MPa)	8.8	9.8	10.5	9.5	9.0	8.1	4.7	8.1	1.4
	引張伸度 (%)	18.7	>100	>100	>100	18.0	6.1	2.8	2.1	0.7
ポリアミド重合体分子中の炭素の骨格をなす原子100原子当たりのアミド基数; MXD-6=15.4 40-12=7.7 (*) エポキシ樹脂を有するポリエチレン系樹脂を含有する樹脂組成物とポリアミド系樹脂組成物の積層成形品										

[0041] From Table 1, in Examples 1-6, since the gasoline barrier property of the polyamide system resin composition was extremely excellent, it has been judged that the gasoline barrier property of molded laminate was also excellent. Molded laminate was excellent in tensile strength and a tensile elongation rate, and even if it immersed in gasoline, it was excellent in tensile strength and a tensile elongation rate.

[0042] On the other hand, in the comparative example 1, since the polyamide system resin composition did not contain the ethylene system copolymer which denaturalized with the acid anhydride, the thermal melting arrival nature of molded laminate was inferior, the adhesive strength of the thermal melting arrival side fell after gasoline immersion, and tensile strength and a tensile elongation rate fell.

[0043] In the comparative example 2, it has been judged that the polyamide polymer was inferior to the gasoline barrier property of the polyamide system resin composition, therefore the gasoline barrier property of molded laminate was also inferior in it since the number of amide groups per 100 atom of atoms which makes the skeleton of a chain is Nylon 12 which is less than ten. Since the polyamide system resin composition did not contain the ethylene system copolymer which denaturalized with the acid anhydride, the thermal melting arrival nature of

molded laminate was inferior, the adhesive strength of the thermal melting arrival side fell after gasoline immersion, and the tensile strength and the tensile elongation rate after gasoline immersion fell.

[0044]In the comparative example 3, since there was little content of the polyamide polymer in a polyamide system resin composition, it has been judged that it was inferior to the gasoline barrier property of the polyamide system resin composition, therefore the gasoline barrier property of molded laminate was also inferior. Since there is much content of the ethylene system copolymer which denaturalized with the acid anhydride in a polyamide system resin composition, The superfluous acid anhydride group reacted to the terminal carboxyl group of a polyamide polymer, as a result, the thermal melting arrival nature of molded laminate was inferior, the adhesive strength of the thermal melting arrival side fell after gasoline immersion, and the tensile strength and the tensile elongation rate after gasoline immersion fell.

[0045]The comparative example 4 contains the polyethylene system resin which a polyamide system resin composition does not contain the ethylene system copolymer which denaturalized with the acid anhydride, but has an epoxy group instead, The epoxy group of this resin reacted to the terminal carboxyl group of a polyamide polymer, as a result, the thermal melting arrival nature of molded laminate was inferior, the adhesive strength of the thermal melting arrival side fell after gasoline immersion, and the tensile strength and the tensile elongation rate after gasoline immersion fell.

[0046]

[Effect of the Invention]The intensity which is required of autoparts by the above explanation according to this invention so that clearly, It excels in rigidity and gasoline barrier property, even if immersed in gasoline for a long time, those characteristics (especially intensity, rigidity) are maintained, and the layered product for autoparts with high reliability over the safety required of autoparts can be provided. Such a layered product can be used conveniently for a fuel tank attached valve, other autoparts, etc., for example.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-1770

(P2003-1770A)

(43) 公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 3 2 B 27/32

B 3 2 B 27/32

D 3 D 0 3 8

27/34

27/34

3 E 0 6 2

B 6 0 K 15/03

C 0 8 L 77/06

4 F 1 0 0

C 0 8 L 77/06

B 6 5 D 25/20

Z 4 J 0 0 2

// B 6 5 D 25/20

C 0 8 L 23:26

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2001-185476(P2001-185476)

(22) 出願日

平成13年6月19日(2001.6.19)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(71) 出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

(72) 発明者 江口 英樹

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自動車部品用積層体

(57) 【要約】

【課題】 自動車部品に要求される強度、剛性およびガソリンバリア性に優れ、長時間ガソリンに浸漬してもそれらの特性(特に強度、剛性)が維持され、かつ自動車部品に要求される安全性に対する信頼性が高い、自動車部品用積層体を提供する。

【解決手段】 (a) ポリアミド重合体分子中の鎖の骨格をなす原子100原子当たりのアミド基数が10以上であるポリアミド重合体70~99重量%と、(b) 酸無水物で変性したエチレン系共重合体1~30重量%を含有するポリアミド系樹脂組成物からなるA層、および(c) エポキシ基を有するポリエチレン系樹脂を含有する樹脂組成物からなるB層とが積層され、かつ当該A層とB層とが熱融着してなることを特徴とする、自動車部品用積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) ポリアミド重合体分子中の鎖の骨格をなす原子 100 原子当たりのアミド基数が 10 以上であるポリアミド重合体 70～99 重量%と、(b) 酸無水物で変性したエチレン系共重合体 1～30 重量%を含有するポリアミド系樹脂組成物からなる A 層、および (c) エポキシ基を有するポリエチレン系樹脂を含有する樹脂組成物からなる B 層とが積層され、かつ当該 A 層と B 層とが熱融着してなることを特徴とする、自動車部品用積層体。

【請求項 2】 ポリアミド重合体が、メタキシリレンジアミンとアジピン酸を重縮合して得られたポリメタキシリレンアジパミド (MXD-6) である、請求項 1 記載の自動車部品用積層体。

【請求項 3】 自動車部品が燃料タンク付属バルブである、請求項 1 または 2 記載の自動車部品用積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車部品用積層体に関し、より詳しくは、自動車部品に要求される強度、剛性およびガソリンバリア性に優れ、長時間ガソリンに浸漬してもそれらの特性（特に強度、剛性）が維持され、自動車系部品に要求される安全性に対する信頼性が高い、自動車部品用積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車の燃料タンクの樹脂化が進む中で、燃料タンクに付属する各種の燃料系部品の樹脂化の検討も行われており、フッ素系樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド系樹脂等のガソリンバリア性の優れた樹脂が注目されている。それらの中で有力候補の一つであるナイロン 12 系樹脂は、燃料系部品用材料としての開発が行われている。

【0003】しかしながら、ナイロン 12 系樹脂のガソリンバリア性は多くのポリアミド樹脂群の中でも低いため、燃料系部品用材料としては十分とは言えない。また、燃料系部品の安全性に対する信頼性を向上させるために、燃料タンクに使用されているポリエチレン系樹脂との積層体を使用することが検討されているが、ナイロン 12 系樹脂はポリエチレン系樹脂との熱融着性が悪く、それを成形してなる燃料系部品は、長時間ガソリン液中に浸漬していると、熱融着面の接着強度の低下が著しく、その強度や剛性が低下してしまう。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題を解決しようとするものであり、その目的は、自動車部品に要求される強度、剛性およびガソリンバリア性に優れ、長時間ガソリンに浸漬してもそれらの特性（特に強度、剛性）が維持され、自動車部品に要求される安全性に対する信頼性が高い、自動車部品用積層体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するため鋭意研究した結果、特定のポリアミド系樹脂組成物と特定のポリエチレン系樹脂とが熱融着された積層体が、自動車部品に要求される強度、剛性およびガソリンバリア性に優れ、また、積層体の熱融着性が良好であるため、長時間ガソリンに浸漬しても積層体の熱融着面の接着強度の低下がほとんどなく強度や剛性が維持され、自動車部品に要求される安全性に対する信頼性が高いことを見出し、発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は以下の通りである。

(1) (a) ポリアミド重合体分子中の鎖の骨格をなす原子 100 原子当たりのアミド基数が 10 以上であるポリアミド重合体 70～99 重量%と、(b) 酸無水物で変性したエチレン系共重合体 1～30 重量%を含有するポリアミド系樹脂組成物からなる A 層、および (c) エポキシ基を有するポリエチレン系樹脂を含有する樹脂組成物からなる B 層とが積層され、かつ当該 A 層と B 層とが熱融着してなることを特徴とする、自動車部品用積層体。

(2) ポリアミド重合体が、メタキシリレンジアミンとアジピン酸を重縮合して得られたポリメタキシリレンアジパミド (MXD-6) である、上記 (1) 記載の自動車部品用積層体。

(3) 自動車部品が燃料タンク付属バルブである、上記 (1) または (2) 記載の自動車部品用積層体。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の自動車部品用積層体は、A 層および B 層とが積層され、これらが熱融着してなるものである。

【0008】1. A 層

A 層は、以下の (a) ポリアミド重合体と (b) 酸無水物で変性したエチレン系共重合体を含有するポリアミド系樹脂組成物からなる層である。

【0009】(a) ポリアミド重合体

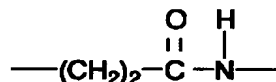
本発明で使用される (a) ポリアミド重合体としては、その分子中に酸アミド基 (—CONH—) を有するポリアミド重合体であって、その分子中の鎖の骨格をなす原子 100 原子当たりのアミド基数が 10 以上であるポリアミド重合体である。具体的には、ナイロン 3 (25.0)、ナイロン 4 (20.0)、ナイロン 5 (16.7)、ナイロン 6 (14.3)、ナイロン 7 (12.5)、ナイロン 8 (11.1)、ナイロン 9 (10.0)、ナイロン 46 (16.7)、ナイロン 66 (14.3)、ナイロン 610 (11.1)、MXD-6 ナイロン (ポリメタキシリレンアジパミド、15.4)、6T ナイロン (14.3)、6I ナイロン (15.4) 等の重合体またはこれらを成分とする共重合体もしくはこれらのブレンド物等が例示されるが、これらに限定されるものではない。なお、上記の括弧中の数字は、その

分子中の鎖の骨格をなす原子 100 原子当たりのアミド基数である。

【0010】本発明においては、ポリアミド重合体分子中の鎖の骨格をなす原子とは、例えば、ポリアミド重合体がナイロン 3 の場合、

【0011】

【化 1】

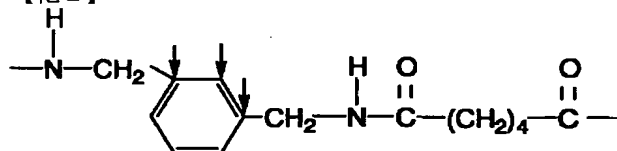


【0012】の繰り返し単位を有するが、この 1 つの繰り返し単位においては、3 個の炭素原子と 1 個の窒素原子が分子中の鎖の骨格をなす原子となり、そして 1 つのアミド結合を有することとなる。

【0013】なお、ポリアミド重合体分子が環構造を有する場合、環における鎖の骨格をなす原子とは、その環の結合部位の 2 個の原子と、当該 2 個の原子間の原子数が最短となる 2 個の原子間の原子である。例えば、ポリアミド重合体が MXD-6 ナイロンである場合、

【0014】

【化 2】



【0015】の繰り返し単位を有するが、この 1 つの繰り返し単位においては、矢印部分の 3 つの炭素原子が環における鎖の骨格をなす原子となり、従って、11 個の炭素原子と 2 個の窒素原子が分子中の鎖の骨格をなす原子となり、そして 2 つのアミド結合を有することとなる。

【0016】樹脂のガソリンバリア性については明確な理論はないが、例えばポリアミド重合体の場合、一般に、ポリアミド重合体分子中のアミド基数が多くなるに従い、ガソリンバリア性は高くなる。従って、本発明においては、ガソリンバリア性のために、上記ポリアミド重合体分子中の鎖の骨格をなす原子 100 原子当たりのアミド基数が 10 以上であることを必要とする。当該アミド基数は、好ましくは 14 以上である。当該アミド基数が 10 未満であるようなポリアミド重合体では、それを使用した積層体のガソリンバリア性は不十分となる。上記ポリアミド重合体のうち、ガソリンバリア性の高い重合体の中でも、MXD-6 ナイロン（ポリメタキシリレンアジバミド、15.4）が自動車部品用積層体に使用する樹脂として最適である。

【0017】本発明において、上記ポリアミド重合体の数平均分子量は、好ましくは 6,000~40,000 であり、より好ましくは 10,000~20,000 である。当該分子量が 6,000 未満であると、そのような

ポリアミド重合体を含有するポリアミド系樹脂組成物が脆くなり、逆に 40,000 を超えると、そのようなポリアミド重合体を含有するポリアミド系樹脂組成物の成形時の流動性が不足するので好ましくない。

【0018】本発明において、上記ポリアミド重合体のアミノ末端濃度は、重合体分子量の観点から、好ましくは 10~140 meq/kg、より好ましくは 30~100 meq/kg である。また、上記ポリアミド重合体のカルボキシル末端濃度は、重合体分子量の観点から、好ましくは 10~140 meq/kg、より好ましくは 30~100 meq/kg である。

【0019】(b) 酸無水物で変性したエチレン系共重合体

本発明で使用される (b) 酸無水物で変性したエチレン系共重合体は、重合性不飽和 2 重結合を有する酸無水物を共重合成分として含むエチレン系共重合体であり、具体的には、特に限定されないが、重合性不飽和 2 重結合を有する酸無水物を共重合成分として含む、高密度エチレン系共重合体、低密度エチレン系共重合体、中密度エチレン系共重合体、高分子量エチレン系共重合体、超高分子量エチレン系共重合体、直鎖状低密度エチレン系共重合体等が例示される。ここで、上記の重合性不飽和 2 重結合を有する酸無水物としては、特に限定されないが、例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、安息香酸無水物等が例示され、中でも、無水マレイン酸が特に好ましい。酸無水物で変性したエチレン系共重合体の好適な具体例としては、無水マレイン酸で変性した中密度ポリエチレン等が挙げられる。

【0020】酸無水物で変性したエチレン系共重合体の重合性不飽和 2 重結合を有する酸無水物の含有量は、好ましくは 0.01~15 重量%、より好ましくは 0.02~12 重量%である。当該酸無水物の含有量が 0.01 重量%未満の場合、積層体の熱融着性が劣るため、長時間ガソリンに浸漬すると積層体の熱融着面の接着強度が低下して積層体の強度や剛性が低下し、自動車部品に要求される安全性に対する信頼性が低下する恐れがある。逆に、当該酸無水物の含有量が 15 重量%を超える場合、過剰の酸無水物基がポリアミド重合体の末端カルボキシル基と反応すると考えられるため、やはり、積層体の熱融着性が劣り、長時間ガソリンに浸漬すると積層体の熱融着面の接着強度が低下して積層体の強度や剛性が低下し、自動車部品に要求される安全性に対する信頼性が低下する恐れがある。

【0021】本発明においては、ポリアミド系樹脂組成物中の (a) ポリアミド重合体の含有量は 70~99 重量%、好ましくは 75~95 重量%、より好ましくは 80~90 重量%であり、(b) 酸無水物で変性したエチレン系共重合体の含有量は 1~30 重量%、好ましくは 5~25 重量%、より好ましくは 10~20 重量%である。酸無水物で変性したエチレン系共重合体の含有量が

1 重量%未満（即ち、ポリアミド重合体の含有量が 99 重量%を超える）の場合、積層体のガソリンバリア性は優れるが、積層体の熱融着性が劣るため、長時間ガソリンに浸漬すると積層体の熱融着面の接着強度が低下して積層体の強度や剛性が低下し、自動車部品に要求される安全性に対する信頼性が低下する。逆に、酸無水物で変性したエチレン系共重合体の含有量が 30 重量%を超える（即ち、ポリアミド重合体の含有量が 70 重量%未満）場合、積層体のガソリンバリア性が劣り、加えて、過剰の酸無水物基がポリアミド重合体の末端アミノ基と反応すると考えられるため、やはり、積層体の熱融着性が劣り、長時間ガソリンに浸漬すると積層体の熱融着面の接着強度が低下して積層体の強度や剛性が低下し、自動車部品に要求される安全性に対する信頼性が低下する。

【0022】本発明においては、A層を構成するポリアミド系樹脂組成物は、本発明の目的とする諸特性を損なわない範囲で、ガラス繊維や炭素繊維、各種ウイスキー、タルク、マイカ、カオリン、クレイ、シリカ等の無機強化物を含有してもよい。また、通常のポリアミド樹脂組成物に用いられる耐候性改良材としてカーボンブラックや銅酸化物および/またはハロゲン化アルカリ金属化合物；光または熱安定剤としてフェノール系酸化防止剤やリン系酸化防止剤；顔料；染料；帯電防止剤；難燃剤；滑材等も含有してもよい。

【0023】B層

B層は、以下の（c）エポキシ基を有するポリエチレン系樹脂を含有する樹脂組成物からなる層である。

【0024】（c）エポキシ基を有するポリエチレン系樹脂

本発明で使用される（c）エポキシ基を有するポリエチレン系樹脂は、特に限定されないが、グリシジルメタクリレート（GMA）を共重成分として含むエチレン系共重合体が好ましく、例えば、エチレンとGMAとの共重合体、あるいはさらにエチレン以外の重合性不飽和 2 重結合を有するモノマーを共重成分とした共重合体が例示される。上記のエチレン以外の重合性不飽和 2 重結合を有するモノマーとしては、特に限定されないが、例えば、ブテン-1、オクテン-1、ヘキセン-1、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリル酸エチル等が例示される。GMAを共重成分として含むエチレン系共重合体の具体例としては、エチレン/GMA共重合体、エチレン/ブテン-1/GMA共重合体、エチレン/オクテン-1/GMA共重合体、エチレン/ヘキセン-1/GMA共重合体、エチレン/アクリル酸メチル/GMA共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル/GMA共重合体、エチレン/アクリル酸/GMA共重合体、エチレン/メタクリル酸/GMA共重合体、エチレン/酢酸ビニル/GMA共重合体、エチレン/アクリル酸エチル/G

MA共重合体等が例示され、中でも、エチレン/GMA共重合体が特に好ましい。

【0025】GMAを共重成分として含むエチレン系共重合体中のGMAの含有量は、好ましくは1~30重量%、より好ましくは2~20重量%である。GMAの含有量が1重量%未満の場合、積層体の熱融着性が劣るため、長時間ガソリンに浸漬すると積層体の熱融着面の接着強度が低下して積層体の強度や剛性が低下し、自動車部品に要求される安全性に対する信頼性が低下する恐れがある。逆に、30重量%を超える場合、GMAを共重成分として含むエチレン系共重合体自体が脆くなって、積層体の強度や剛性が低下する恐れがある。

【0026】本発明においては、B層を構成する樹脂組成物は、本発明の目的とする諸特性を損なわない範囲で、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、滑剤、結晶核剤、離型剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、強化剤、あるいは他種ポリマーを含有してもよい。

【0027】本発明の自動車部品用積層体は、（a）ポリアミド重合体と（b）酸無水物で変性したエチレン系共重合体を含有するポリアミド系樹脂組成物からなるA層と、（c）エポキシ基を有するポリエチレン系樹脂を含有する樹脂組成物からなるB層とを積層成形し、当該A層とB層とを熱融着させることにより製造され、その積層成形方法と熱融着方法は、特に限定されず、従来公知の方法が採用され得る。具体的には、例えば、（c）エポキシ基を有するポリエチレン系樹脂を含有する樹脂組成物を射出成形した後、直ちに金型を回転して、当該成形品の内部表面の全面または一部表面に、（a）ポリアミド重合体と（b）酸無水物で変性したエチレン系共重合体を含有するポリアミド系樹脂組成物を積層成形し、熱融着させる「二色成形法」；（c）エポキシ基を有するポリエチレン系樹脂を含有する樹脂組成物を予め成形し、当該成形品を射出成形機の金型のキャビティに装着し、当該成形品の内部表面または一部表面に、

（a）ポリアミド重合体と（b）酸無水物で変性したエチレン系共重合体を含有するポリアミド系樹脂組成物で追加成形を行い、熱融着させる「アウトサートまたはインサート成形法」；等が挙げられ、これらの積層成形法に限定されるものではないが、これらの方法は一体成形できる安価な成形法である。

【0028】また、熱融着の条件としては、B層の射出温度として、金型温度を約20~80℃、シリンダー温度を約140~230℃とし、A層の射出温度として、金型温度を約60~90℃、シリンダー温度を約230~330℃とすること等が挙げられるが、これらの条件に限定されるものではない。

【0029】本発明の自動車部品用積層体は、上記のような（a）特定のポリアミド重合体70~99重量%と（b）酸無水物で変性したエチレン系共重合体1~30

重量%を含有するポリアミド系樹脂組成物からなるA層と、(c) エポキシ基を有するポリエチレン系樹脂を含有する樹脂組成物からなるB層とが積層され熱融着されたものである。当該積層体のA層中では、ポリアミド重合体のアミノ基と酸無水物で変性したエチレン系共重合体の酸無水物基とが反応して(ここで、ポリアミド重合体のカルボキシル基はほとんど反応しない。)、ポリアミド重合体と酸無水物で変性したエチレン系共重合体とが相溶化するものと思われ、マトリックスがポリアミド重合体でドメインが酸無水物で変性したエチレン系共重合体であるポリマーアロイとなると推測される。また、熱融着により、A層中のポリアミド重合体のカルボキシル基とB層中のエポキシ基を有するポリエチレン系樹脂を含有する樹脂組成物のエポキシ基とが反応して、積層体の熱融着面の接着強度が良好となる。これらのことにより、積層体の強度および剛性が優れたものとなり、また、長時間ガソリンに浸漬しても積層体の熱融着面の接着強度の低下がほとんどなく、強度および剛性は維持されるのである。具体的には、好ましくは10.0(MPa)以上、より好ましくは11.0(MPa)以上の引張強度と、好ましくは20(%)以上、より好ましくは100(%)以上の引張伸度を有し、60℃で7日間ガソリンに浸漬した後は、好ましくは5.0(MPa)以上、より好ましくは6.0(MPa)以上の引張強度と、好ましくは3.0(%)以上、より好ましくは10.0(%)以上の引張伸度を有する。

【0030】また、本発明の自動車部品用積層体は、特定の(即ち、分子中の鎖の骨格をなす原子100原子当たりのアミド基数が10以上の)ポリアミド重合体を含有するので、ガソリンバリア性にも優れる。具体的には、好ましくは10.0(g・mm/m²・day)以下、より好ましくは2.0(g・mm/m²・day)以下のガソリンバリア性(40℃における)を有する。さらに、本発明の自動車部品用積層体は、燃料タンク等の自動車部品にも使用されているポリエチレン系樹脂を含有している。

【0031】以上のことにより、本発明の自動車部品用積層体は、自動車部品に要求される安全性に対する極めて信頼性が高く、例えば、燃料タンク付属バルブ等に好適に使用できる。

【0032】

【実施例】次に本発明について実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0033】ポリアミド系樹脂組成物(A層を構成する)の製造

(a) ポリアミド重合体として、MXD-6(東洋紡績(株)製ナイロンT-600、数平均分子量15,700、アミド基数15.4、アミノ末端濃度80meq/kg、カルボキシル末端濃度47meq/kg)を使用

した。(b) 酸無水物で変性したエチレン系共重合体として、中密度ポリエチレン(比重:0.93、融点:130℃、MFR:0.1g/10分(190℃、荷重2160g)100重量部に無水マレイン酸0.2重量部、ジクミルパーオキサイド0.1重量部を230℃の二軸押出機で混練して得られたものを使用した。これらを表1に示す割合で混合し、二軸押出機で285℃のシリンダー温度で混練、カットし、ペレットとした。

【0034】但し、比較例2では、ポリアミド重合体として、ナイロン12(宇部興産(株)製、ウベスタ3020U)を表1に示す割合で使用した。また、比較例4では、酸無水物で変性したエチレン系共重合体の代わりに、エポキシ基を有するポリエチレン系樹脂として、レクスパールRA3150(エチレン/GMA共重合体、GMA含有量;15重量%、日本ポリオレフィン(株)製)を表1に示す割合で使用した。

【0035】エポキシ基を有するポリエチレン系樹脂(B層を構成する)

(c) エポキシ基を有するポリエチレン系樹脂として、レクスパールRA3150(エチレン/GMA共重合体、GMA含有量;15重量%、日本ポリオレフィン(株)製)を使用した。

【0036】積層成形品の製造

上記のエポキシ基を有するポリエチレン系樹脂を用いて、ASTM D-638に準じた引張り試験用ダンベルを成形し、引張りダンベルの中心部から切断した。次に切断したダンベルを引張り試験金型のキャビティに装着し、上記のポリアミド系樹脂組成物を追加成形した。この引張りダンベルの中心部が熱融着された接合面となる。なお、ポリアミド系樹脂組成物の追加成形条件は、シリンダー温度285℃、金型温度80℃であった。

【0037】得られた積層成形品について、以下の特性について評価した。その結果を表1に示す。

【0038】1. ガソリンバリア性

A層を構成するポリアミド系樹脂組成物について、JIS-Z 0208に準じてカップ法で測定した。テスト溶液として、トルエン:イソオクタン=1:1溶液(容量比)90vol%と、エタノール10vol%を含む混合溶液を使用した。測定は40℃で行った。このポリアミド系樹脂組成物のガソリンバリア性を測定することにより、積層成形品のガソリンバリア性を判断した。

【0039】2. 引張強度および引張伸度

ASTM D-638に準じて測定した。

3. ガソリン浸漬テスト

浸漬液として、トルエン:イソオクタン=1:1溶液(容量比)85vol%と、メタノール15vol%を含む混合溶液を使用し、60℃で7日間浸漬した後、取り出して、上記と同様の方法により、引張強度および引張伸度を測定した。

【0040】

【表1】

ポリアミド系樹脂組成物 (A層)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリアミド重合体 MXD-6 (wt%)	95	90	85	80	75	70	100	100	60	85
エチレン系共重合体 (wt%)	5	10	15	20	25	30			40	
エポキシ基を有するポリエチレン系樹脂 (wt%)										15
ポリアミド系樹脂組成物のガラス転移温度 (°C, g/mm ² , day)	0.2	0.8	0.4	0.6	1.1	1.5	0.1	24.4	20.0	0.5
初期引張強度 (MPa)	12.5	13.0	18.1	13.8	13.0	11.5	12.5	11.5	7.6	6.9
初期引張伸び (%)	>100	>100	>100	>100	>100	28.1	88.7	>100	8.9	1.7
ガソリン浸漬後引張強度 (MPa)	8.8	9.8	10.5	9.5	9.0	8.1	4.7	4.0	3.1	1.4
ガソリン浸漬後引張伸び (%)	18.7	>100	>100	>100	16.0	6.1	2.8	2.1	2.1	0.7

ポリアミド重合体分子中の鎖の骨格をなす原子100原子当たりのアミド基数; MXD-6=15.4 40>12=7.7
 (*) エポキシ基を有するポリエチレン系樹脂を含有する樹脂組成物とポリアミド系樹脂組成物の積層成形品

【0041】表1より、実施例1～6では、ポリアミド系樹脂組成物のガソリンバリア性は極めて優れているので、積層成形品のガソリンバリア性も優れていると判断できた。また、積層成形品は引張強度および引張伸びに優れ、ガソリンに浸漬しても引張強度および引張伸びに優れていた。

*

*【0042】一方、比較例1では、ポリアミド系樹脂組成物が酸無水物で変性したエチレン系共重合体を含有していないため、積層成形品の熱融着性が劣り、ガソリン浸漬後、熱融着面の接着強度が低下し、引張強度および引張伸びは低下した。

【0043】比較例2では、ポリアミド重合体が、鎖の骨格をなす原子100原子当たりのアミド基数が10未満であるナイロン12であるため、ポリアミド系樹脂組成物のガソリンバリア性に劣っており、従って、積層成形品のガソリンバリア性も劣っていると判断できた。またポリアミド系樹脂組成物が酸無水物で変性したエチレン系共重合体を含有していないため、積層成形品の熱融着性が劣り、ガソリン浸漬後、熱融着面の接着強度が低下し、ガソリン浸漬後の引張強度および引張伸びは低下した。

【0044】比較例3では、ポリアミド系樹脂組成物中のポリアミド重合体の含有量が少ないため、ポリアミド系樹脂組成物のガソリンバリア性に劣っており、従って、積層成形品のガソリンバリア性も劣っていると判断できた。また、ポリアミド系樹脂組成物中の酸無水物で変性したエチレン系共重合体の含有量が多いため、過剰の酸無水物基がポリアミド重合体の末端カルボキシル基と反応して、その結果、積層成形品の熱融着性が劣り、ガソリン浸漬後、熱融着面の接着強度が低下し、ガソリン浸漬後の引張強度および引張伸びは低下した。

【0045】比較例4は、ポリアミド系樹脂組成物が酸無水物で変性したエチレン系共重合体を含有せず代わりにエポキシ基を有するポリエチレン系樹脂を含有し、この樹脂のエポキシ基がポリアミド重合体の末端カルボキシル基と反応して、その結果、積層成形品の熱融着性が劣り、ガソリン浸漬後、熱融着面の接着強度が低下し、ガソリン浸漬後の引張強度および引張伸びは低下した。

【0046】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば、自動車部品に要求される強度、剛性およびガソリンバリア性に優れ、長時間ガソリンに浸漬してもそれらの特性（特に強度、剛性）が維持され、自動車部品に要求される安全性に対する信頼性が高い、自動車部品用積層体を提供することができる。このような積層体は、例えば、燃料タンク付属バルブや他の自動車部品等に好適に使用できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

(C08L 77/06
23:26)

識別記号

F I

B 60 K 15/02

テーマコード(参考)

A

(72) 発明者 田村 勉
滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 小泉 順二
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 渡辺 悟
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1
番地 豊田合成株式会社内

F ターム (参考) 3D038 CA03 CB01 CC20
3E062 AA06 AB03 AC02 BA20 BB06
4F100 AK04B AK46A AL05A AL06B
AL07A BA02 EC03 GB32
JD05 JK01
4J002 BB212 CL011 CL031 GF00
GG01 GN00